

## تحضير سيراميك ثلاثي التركيب $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$ وتوصيفه

صبا عياش\* د. كنج الشوفي\*\*

د. محمد سوقية\*\*\*

### الملخص

حُضرت في هذا العمل عينات سيراميكية وفقاً للتركيب: ما قبل الإيوتكتيكي (hypoeutectic) والإيوتكتيكي (eutectic) وما بعد الإيوتكتيكي (hypereutectic) للجملة الثلاثية  $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$  بطريقة تقانة المساحيق. أظهر التحليل الطوري وفقاً لطريقة انعراج الأشعة السينية XRD نمو الطورين:  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) و  $Y_{0.15}Al_{0.85}O_{1.93}$  (YSZ)، وتشكل الطور  $YAlO_3$  (YAP) في حالة التركيب ما بعد الإيوتكتيكي. بيّن اختبار القساوة زيادة في قساوة عينات التركيب ما قبل الإيوتكتيكي والأيوكتيكي وما بعد الإيوتكتيكي بعد المعالجة الحرارية عند الدرجة  $(1350^\circ C)$  بنحو 55% و 44% و 130% على الترتيب، يمكن أن تُعزى تلك الزيادة في قساوة العينات إلى الأطوار المتشكلة نتيجةً للمعالجة الحرارية عند الدرجة  $(1350^\circ C)$ .

**الكلمات المفتاحية:**  $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$ ، YSZ، معالجة حرارية، تحليل طوري.

\* طالبة دكتوراه - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية.

\*\* أستاذ مساعد - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية.

\*\*\* مدير بحوث - قسم الفيزياء - هيئة الطاقة الذرية السورية.

## Preparation and characterization of Ternary ceramic composite $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$

S. Ayash\*

Dr. K. al-shofi\*\*

Dr. M. Soukieh\*\*\*

### Abstract

In this work, Ceramic samples of the  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  system were prepared using the powder technology. The chemical composition of the samples were in the hypoeutectic, eutectic and hypereutectic compositions. The XRD phase analysis revealed growth of the phases:  $YAM(Y_4Al_2O_9)$ ,  $Y_{0.15}Al_{0.85}O_{1.93}(YSZ)$  and formation of  $YAlO_3(YAP)$  in the case of hypereutectic composition. The hardness of the hypoeutectic, eutectic and hypereutectic samples treated at  $1350(^\circ C)$  had increased by 55%, 44% and 130%, respectively. This increment of the hardness could be due to the formed phases by heat treatment at  $1350^\circ C$ .

**Key words:**  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ , YSZ, heat treatment, Phase analysis.

---

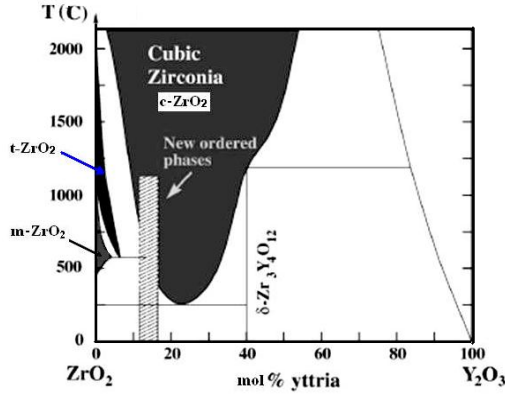
\* Physics department-faculty of science – Damascus university- Syria - PhD student

\*\* Assistant Professor- Physics department-faculty of science – Damascus university- Syria

\*\*\* Research director- Physics department-Atomic Energy Commission- Syria.

## المقدمة:

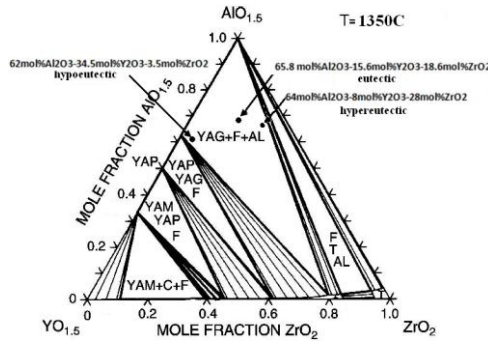
تستخدم الأكاسيد السيراميكية (ذات أساس الألومينا  $Al_2O_3$ ) استخداماً واسعاً في التطبيقات الصناعية المختلفة نظراً الى متانتها المرتفعة ومقاومتها الجيدة للتآكل والحرارة واستقرار بنيتها وخواصها. إلا أن مقاومتها المنخفضة للكسر وهشاشتها تحدان من استخدامها في كثير من التطبيقات [1]. ويمكن تحسين هاتين الخاصتين من خلال معالجتها حرارياً مع إضافة أكاسيد أخرى مثل أكسيد الإيتريوم (الإيتريا  $Y_2O_3$ ) وأكسيد الزركونيوم (الزركونيا  $ZrO_2$ ) وغيرها. تتميز الزركونيا بخواص فيزيائية-كيميائية مميزة كالمتانة المرتفعة والمقاومة العالية للكسر ودرجة انصهار مرتفعة وغيرها. ويمكن أن توجد الزركونيا وفقاً لثلاثة أشكال بلورية: طور أحادي الميل  $m-ZrO_2$  (Monoclinic) وطور رباعي  $t-ZrO_2$  (Tetragonal) وطور مكعبي  $c-ZrO_2$  (Cubic). يكون الطور  $m-ZrO_2$  مستقراً عند درجة حرارة الغرفة ويتحول إلى الطور  $t-ZrO_2$  عند الدرجة  $1170^\circ C$ ، ويحتفظ باستقراره حتى الدرجة  $2370^\circ C$  إذ يتحول إلى الطور  $c-ZrO_2$ . كما يُضاف أكسيد المغنيزيوم أو الإيتريا لتحقيق استقرار بنية الطور  $t-ZrO_2$  عند درجة حرارة الغرفة وكبح انتشار التصدعات الناتجة عن التحول الطوري المخرب  $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$  [2]. يبين الشكل (1) المخطط الطوري للجملة الثنائية  $[3]ZrO_2-Y_2O_3$ . ويقتصر مجال تشكل الطور  $m-ZrO_2$  على مجال صغير ( $\leq 3mol\%Y_2O_3$ ) من المخطط الطوري، كما هو مبين في الشكل (1). وتتشكل الزركونيا وفق الطور  $t-ZrO_2$  من أجل تركيز  $2-6mol\%Y_2O_3$  ويتبلور الطور  $\delta-Y_4Zr_3O_{12}$  من أجل تراكيز أكبر من  $40mol\%Y_2O_3$  [3]. تجمع الألومينا المشوبة بالزركونيا بين التكلفة المنخفضة والمتانة المرتفعة والمقاومة العالية للكسر، وهذا ما يوسع من إمكانية استخدامها في كثير من التطبيقات [4].



الشكل (1) المخطط الطوري للجملية الثانية  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  [3]

خصّصت بحوث كثيرة لدراسة بنية المركبات الإيونتكتيكية الثنائية وخواصها. Yttria Stabilized Zirconia (YSZ), Yttrium Aluminum Garnet (YAG).  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  والمركبات الإيونتكتيكية الثلاثية  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ . يمكن أن تصل متانة التركيب  $Al_2O_3$ -YAG-YSZ إلى نحو 4.6 GPa، بينما تبلغ قساوة المركبات الثنائية  $Al_2O_3$ -YAG،  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ ، والثلاثية  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  نحو 14-20 (GPa). يتميز المركب  $Al_2O_3$ -YAG بمتانة عالية للكسر (fracture toughness) نحو  $4.5-5 (MPa \cdot m^{1/2})$ ، في حين تزيد متانة الكسر للجملية  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  على  $ZrO_2$  (نحو  $12 (MPa \cdot m^{1/2})$ ).<sup>[5]</sup> وعملياً تُحضّر المركبات السيراميكية الثلاثية وفقاً لطريقة تقانة المساحيق التي تتلخص بمزج مساحيق أكسيدية وضغطها، ومن ثم تليبيدها (sintering). أو باستخدام طرائق أخرى مثل: الضغط على الساخن (hot pressing)، أو التليبيد بواسطة شرارة البلازما (spark plasma sintering)، أو التشكيل بالتليبيد (sinter-forging)، أو التليبيد اللانضغاطي (pressureless sintering) وغيرها.<sup>[6]</sup> وقد توجهت البحوث في العقود الأخيرة لدراسة الجمل الثلاثية  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  عوضاً عن الجمل الثنائية ذات أساس الألومينا إذ تمتلك المركبات الثلاثية خواص

ميكانيكية وبنوية مميزة نظراً الى وجود الزركونيا الذي يسهم في تحسين متانتها ومقاومتها لانتشار الصدوع [7 و 8]. يبين الشكل (2) المخطط الطوري للجملة الثلاثية  $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$  عند الدرجة  $1350(°C)$  [9]. يتضح من هذا الشكل أن هذه الجملة الثلاثية تتمتع ببنية طورية معقدة اذ يلاحظ وجود خمسة قطاعات وفقاً للأطوار المتشكلة في هذه الجملة، وهي: الألومينا (AL) و  $YAP(YAlO_3)$  و  $YAM(Y_4Al_2O_9)$  و  $(Y_3Al_5O_{12})YAG$ ، فضلاً عن محاليل صلبة من الزركونيا المكعبية (F+C)Fluorite والبنية الرباعية (T). أظهرت دراسة خواص التركيب الإيوتكتيكي الثلاثي  $Al_2O_3-YAG-ZrO_2$ ، ارتفاع قساوته ومتانته للكسر عند درجة حرارة الغرفة بالمقارنة بالتركيب  $Al_2O_3-ZrO_2$  [10].



الشكل (2) المخطط الطوري للتركيب الثلاثي  $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$  عند الدرجة  $1350(°C)$  [9]. توجهت البحوث لتوسيع مجال التركيب المدروسة ضمن الجملة السيراميكية الثلاثية  $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$  من خلال التركيز على التركيب المجاورة للتركيب الإيوتكتيكي الثلاثي على المخطط الطوري، وذلك نظراً الى الأهمية التطبيقية للجملة السيراميكية الثلاثية  $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$  وبنيتها الطورية المعقدة وخواصها المميزة التي تعتمد بشكل أساس على تركيبها الكيميائي وشروط معالجتها<sup>[8 و 11]</sup>، وقد اختيرت ثلاث نسب مختلفة وفقاً للتركيب ما قبل الإيوتكتيكية والإيوتكتيكية والإيوتكتيكية، وما بعد الإيوتكتيكية كما يأتي:

\* ما قبل الإيونكتيكي  $62mol\%Al_2O_3$ - $34.5mol\%Y_2O_3$ - $3.5mol\%ZrO_2$  (AYZ hypo eutectic)  
 \* الإيونكتيكي  $65.8mol\%Al_2O_3$ - $15.6mol\%Y_2O_3$ - $18.6mol\%ZrO_2$  (AYZ eutectic)  
 \* ما بعد الإيونكتيكي  $64mol\%Al_2O_3$ - $8mol\%Y_2O_3$ - $28mol\%ZrO_2$  (AYZ hyper eutectic)  
 وتقع هذه التركيب الثلاثة ضمن القطاع: YAG+F+Al من المخطط الطوري للجملة:  
 $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ ، كما هو مبين في الشكل (2). لذا تناول هذا العمل دراسة الأطوار  
 المتشكلة في هذه التركيب الثلاثة قبل المعالجة الحرارية (التلييد) وبعدها، ودراسة أهم  
 خواصها الميكانيكية.

#### العمل التجريبي:

حضرت في هذا البحث ثلاث خلطات سيراميكية للجملة الثلاثية  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$   
 وفقاً للتركيب: ما قبل الإيونكتيكي والإيونكتيكي وما بعد الإيونكتيكي باستخدام مساحيق  
 أكسيدية نانوية من الألومينا والإيتريا والزركونيا (بنقاوة 99.99%) من شركة CO LTD  
 China. كما استخدم في الخلطات رابط عضوي من الكحول البولي فينيل alcohol  
 Polyvinil للحصول على طينة متجانسة. جُففت الطينة الناتجة عند الدرجة  $228^\circ C$  مدة  
 1h للتخلص من الرابط العضوي. ومن ثم عُولجت حرارياً عند الدرجة  $(727^\circ C)$  ضمن  
 فرن أنبوبي مدة (30 min) للتخلص من بقية آثار الرابط العضوي وتهيئة الخلطة لعملية  
 الضغط الميكانيكي. وضعت الخلطة ضمن مكبس ميكانيكي وطُبق عليها قوة نحو (66  
 KN) مدة (10 min) للحصول على أقراص سيراميكية بقطر (13 mm) وسماكة (1  
 mm). ومن ثم عُولجت الأقراص المحضرة حرارياً (تلييد) عند الدرجة  $(1350^\circ C)$  مدة  
 2h، بمعدل  $(10^\circ C/min)$ . دُرس التحليل الطوري للمساحيق المستخدمة والعينات  
 المحضرة بطريقة انعراج الأشعة السينية XRD ( $Cu, K\alpha$ ) (ADP2000) مع كاشف نوع  
 scintillating crystal NaI (T1) (شركة Ital Structures). أُجري المسح في  
 المجال  $2\theta=10^\circ-70^\circ$  وفق معدل مسح 0.08 درجة/ثانية. وأجري التحليل الطوري  
 لمعرفة الأطوار المتشكلة وذلك وفقاً للمرحلتين الآتيتين:

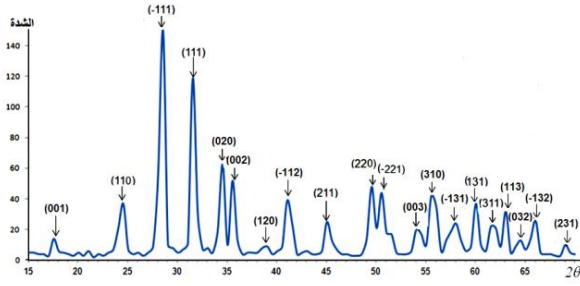
1- الحصول على طيف انعراج XRD التجريبي وحساب المسافات بين المستويات البلورية المختلفة  $d_{hkl}$  (من تحديد زوايا الانعراج  $2\theta$  وتطبيق علاقة براغ:  $(2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda)$ ).

2- مقارنة قيم  $d_{hkl}$  التجريبية مع قيم  $d_{hkl}$  العيارية لأطوار الجملة (Al-Y-Zr-O) المتوافرة في قاعدة بيانات ASTM والمتوافرة ضمن مكتبة برنامج Winsearch والبحث عن حالات التطابق بينها.

كما اختبرت القساوة الميكروية (HK) microhardness للعينات عند درجة حرارة الغرفة وفق مقياس نوب (شركة Zeiss) من خلال تطبيق حمولة (g) 50 مدة 10(s) وقياس قطر الأثر المتشكل وفقاً للعلاقة الآتية:  $H_{HK} = \frac{F}{C \times d^2}$ ، اذ:  $F$  - الحمولة المطبقة بالغرام (g)،  $d$  - قطر الأثر المقيس بالميكرومتر ( $\mu\text{m}$ )،  $C = 1.4299 \times 10^4$ .

### النتائج والمناقشة:

جرى في دراسة سابقة تحليل طوري لمسحوقي الألومنيا والإيتريا المستخدمين في هذا العمل<sup>[12]</sup> وقد تبين أن بنية الألومنيا المستخدمة تنتمي للطور  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> المتميز ببنية رباعية مع ثوابت خلية أولية:  $a=b=7.96(\text{Å})$ ،  $c=11.7096(\text{Å})$ ، وأن البنية البلورية للإيتريا تنتمي للبنية المكعبية مع ثابت خلية أولية  $a=10.604(\text{Å})$ . يبين الشكل (3) تحليل نمط انعراج XRD (pattern) لمسحوق الزركونيا المستخدمة في هذا العمل. يُلاحظ من هذا الشكل وجود قمم انعراج عند الزوايا 2 $\theta$ : 28.39، 31.52، 50.44 وتشير هذه القمم إلى المستويات البلورية للطور  $m\text{-ZrO}_2$  (hkl:-111,111,-221) وفق بنية بلورية أحادية الميل وثوابت خلية أولية  $a=5.3129(\text{Å})$ ،  $b=5.2125(\text{Å})$ ،  $c=5.1471(\text{Å})$ ،  $\beta = 99.218$ ، (البطاقة المرجعية ذات الرقم 37-1484). ويبين الجدول (1) مقارنة بين القيم التجريبية للمسافات بين المستويات البلورية  $d_{hkl}(\text{Å})$  للزركونيا مع القيم العيارية  $d_{hkl}(\text{Å})$  الواردة في البطاقة المرجعية (37-1484).



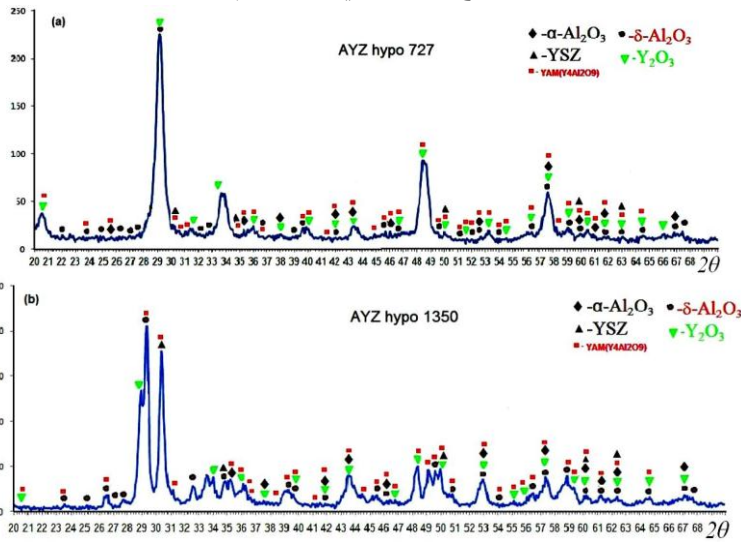
الشكل (3) التحليل الطوري لنمط انعراج XRD لمسحوق الزركونيا المستخدم  
وقرائن ميلر المميزة لكل قمة

الجدول (1) مقارنة بين القيم التجريبية والعيارية للمسافات بين المستويات البلورية للزركونيا.

القيم العيارية للمسافة بين المستويات البلورية الموافقة للطور m-ZrO <sub>2</sub>		القيم التجريبية للمسافات بين المستويات البلورية
(hkl)	$d_{hkl}$ (Å)	$d_{hkl}$ (Å)
(001)	5.08701	5.092
(110)	3.69765	3.677
(-111)	3.1647	3.153
(111)	2.84063	2.837
(020)	2.60618	2.606
(002)	2.53992	2.538
(120)	2.33404	2.339
(-112)	2.21377	2.204
(211)	2.0203	2.016
(220)	1.8481	1.845
(-221)	1.80383	1.809
(003)	1.69371	1.698
(310)	1.65712	1.655
(-131)	1.59235	1.594
(131)	1.54586	1.545
(311)	1.50952	1.507
(113)	1.47767	1.475
(032)	1.43432	1.436
(-132)	1.41654	1.418
(231)	1.3615	1.362



يوضح الشكل (4) التحليل الطوري لنمط انعراج XRD للتركيب ما قبل الإيوتكتيكي (AYZ hypo eutectic) المعالج عند درجتي الحرارة:  $727(^{\circ}\text{C})$  و  $1350(^{\circ}\text{C})$ .



الشكل (4) التحليل الطوري لنمط انعراج XRD للتركيب ما قبل الإيوتكتيكي المعالج عند درجتي الحرارة: (a) -  $727(^{\circ}\text{C})$  و (b) -  $1350(^{\circ}\text{C})$ .

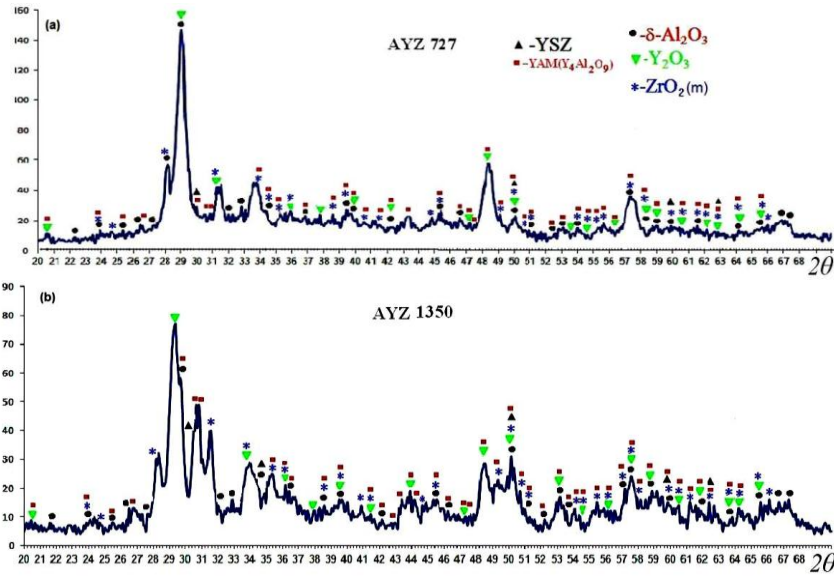
يُلاحظ من الشكلين (4-a) و(4-b) وجود قمم انعراج عند الزوايا  $29.1, 36.6, 46.6$ ،...  
 تدل على المستويات البلورية لطور الألومينا الأولي  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $hkl: 212, 311, 400, 006, 406, \dots$   
 $a=b=7.96$  (°A),  $c=11.7096$  (°A) (وفق المرجع [13]). فضلاً عن قمم انعراج عند  
 الزوايا  $29.1, 31.5, 33.7, 48.6, 57.5, \dots$  عائدة للمستويات البلورية لطور الإيتريا  
 الأولي ( $hkl: 222, 321, 400, 440, 622, \dots$ ) ذي البنية المكعبية (البطاقة المرجعية  
 ذات الرقم 1105-41) من أجل ثابت الخلية الأولية  $a=10.6041$  (°A). وهذا يشير  
 إلى أن جزءاً من المساحيق الأولية لم يتفاعل حتى بعد المعالجة الحرارية عند الدرجة  
 $1350(^{\circ}\text{C})$ . ولم يُلاحظ في هذه العينات قمم انعراج تشير إلى طور الزركونيا الأولي

بوضوح، نظراً إلى انخفاض نسبته في هذا التركيب ( $3.5mol\%ZrO_2$ ). ومن ناحية أخرى لوحظ ظهور عدد من قمم الانعراج الجديدة ونموها بعد المعالجة الحرارية. ويُعزى ذلك إلى تشكل أطوار مشتركة بين الأكاسيد الأولية المستخدمة، وهي:

- تدل القمم عند الزوايا:  $2\theta$ : 29.4, 30.4, 35.3, 57.5, ... على تشكل الطور  $Y_4Al_2O_9$ (YAM) ذي بنية بلورية أحادية الميل مع ثوابت خلية أولية (البطاقة المرجعية ذات الرقم (34-0368):  $b=10.4689$  (Å),  $a=11.1156$  (Å),  $\beta=7.3791$  (Å).
- كما تدل القمم عند الزوايا:  $2\theta$ : 30.1, 34.8, 50.1, 59.9, ... على تشكل الطور  $Y_0.15Al_{10.85}O_{19.93}$ (YSZ) (البطاقة المرجعية ذات الرقم 30-1468).
- تشير القمم الموافقة للزوايا:  $2\theta$ : 25.6, 35.3, 42, 43.4, ... على تشكل الطور  $\alpha-Al_2O_3$  (حدوث تحول طوري من الطور  $\delta-Al_2O_3$ (Tetragonal) إلى الطور  $\alpha-Al_2O_3$ (Rhombohedral) مع ثوابت خلية أولية  $c$ ,  $a=4.758$  (Å),  $c=12.991$  (Å) = (البطاقة المرجعية ذات الرقم 10-173).

يبين الشكل (5) التحليل الطوري لنمط انعراج XRD للتركيب الإيوتكتيكي (AYZ) (eutectic) المعالج عند درجتي الحرارة:  $727^\circ C$  و  $1350^\circ C$ . يُلاحظ من التحليل الطوري لنمط انعراج التركيب الإيوتكتيكي (AYZ eutectic) المعالج عند الدرجة  $727^\circ C$  والدرجة  $1350^\circ C$  وفقاً للشكلين (5-a) و (5-b)، وجود قمم تُعزى للمستويات البلورية للطور  $\delta-Al_2O_3$ ، فضلاً عن وجود قمم انعراج تُعزى للمستويات البلورية للطور  $Y_2O_3$  (البطاقة المرجعية ذات الرقم 41-1105)، وكما تبين وجود قمم انعراج عند  $2\theta$ : 28.0, 31.4, 50.1, ... عائدة للمستويات البلورية للطور  $m-ZrO_2$  (hkl: -111, 111, 022) ذي البنية البلورية أحادية الميل (البطاقة ذات الرقم 37-1484). وهذه الأطوار الثلاثة هي المساحيق الثلاثة الأولية المستخدمة في تحضير

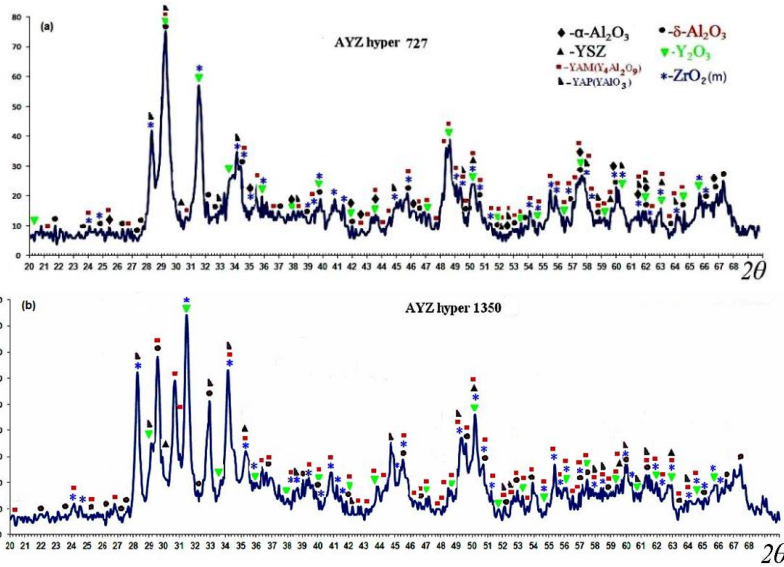
العينات. وهذا يشير أيضاً إلى أن جزءاً من المساحيق الأولية لم يتفاعل حتى بعد المعالجة الحرارية عند الدرجة  $1350(^{\circ}\text{C})$ .



الشكل (5) التحليل الطوري لمخطط انعراج XRD التركيب الإيوتكتيكي (AYZ eutectic) المعالج عند درجتي الحرارة: (a) -  $727(^{\circ}\text{C})$  و (b) -  $1350(^{\circ}\text{C})$

من ناحية أخرى لوحظ ظهور عدد من قمم انعراج جديدة ونموها بعد المعالجة الحرارية التي يمكن أن تُعزى إلى تشكل أطوار مشتركة بين الأكاسيد الأولية المستخدمة، وهي: الطور  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (البطاقة المرجعية ذات الرقم 34-0368) والطور  $\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{0.85}\text{O}_{1.93}$  (YSZ) (البطاقة المرجعية ذات الرقم 30-1468). كما يبيّن الشكل (6) التحليل الطوري لمخطط انعراج XRD للتركيب ما بعد الإيوتكتيكي (AYZ hyper eutectic) المعالج حرارياً عند درجتي الحرارة:  $727(^{\circ}\text{C})$  و  $1350(^{\circ}\text{C})$ . يظهر الشكل (6-a) التحليل الطوري للتركيب ما بعد الإيوتكتيكي (AYZ hyper eutectic) المعالج عند الدرجة  $727(^{\circ}\text{C})$ . وتظهر في هذه الحالة

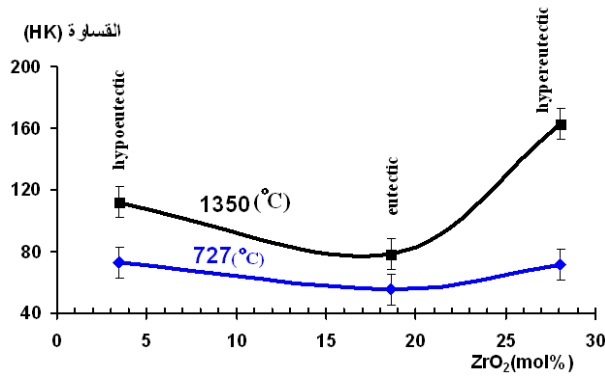
قم انعراج تدل على وجود أطوار المساحيق الأولية  $\delta-Al_2O_3$  و  $Y_2O_3$  و  $m-ZrO_2$  المستخدمة في تحضير العينات. وتبقى هذه الأطوار الأولية في العينات غير متفاعلة حتى بعد معالجتها حرارياً عند الدرجة ( $1350^\circ C$ )، كما هو مبين في الشكل (6-b). يدل التحليل الطوري على وجود قمم انعراج يمكن أن تُعزى إلى تشكل الطور  $\alpha-Al_2O_3$ ، وذلك عند المعالجة عند الدرجة ( $727^\circ C$ )، ولم يلحظ نمو واضح لهذه القمم بعد المعالجة عند الدرجة ( $1350^\circ C$ ). كما بيّن الشكل (6) تشكل طورين جديدين كما في حالتها التركيب ما قبل الإيوتكتيكي والتركيب الإيوتكتيكي، وهما: الطور  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) والطور  $Y_{0.15}Al_{0.85}O_{1.93}$  (YSZ). ولكن في هذه الحالة يلاحظ نمو واضح (تبلور) للطور  $Y_{0.15}Al_{0.85}O_{1.93}$  (YSZ) بالمقارنة بالحالتين السابقتين.



الشكل (6) التحليل الطوري لنمط انعراج XRD للتركيب ما بعد الإيوتكتيكي (AYZ hyper eutectic) المعالج عند درجتى الحرارة: (a) - ( $727^\circ C$ ) و (b) - ( $1350^\circ C$ ).

ويلاحظ أيضاً ظهور قمم جديدة ونموها بعد المعالجة الحرارية عند الزوايا:  $2\theta$ : 28.2, 29.3, 33, 34.1, 38.7, 44.7, 49.1  $YAlO_3$ (YAP) البلورية للمستويات البلورية (وفق بنية سداسية hexagonal (hkl: 100, 101, 102, 004, 103, 104, 110,.) ثوابت خلية أولية  $a=3.68(\text{\AA}), c=10.52(\text{\AA})$  (البطاقة المرجعية ذات الرقم 74-1334). تبين الدراسات العلمية أن الطور  $YAlO_3$ (YAP) يمكن أن يبدأ بالتحول إلى الطور YAG عند الدرجة  $1300^\circ\text{C}$  ويكتمل تبلوره عند الدرجة  $1500^\circ\text{C}$  [14].

يوضح الشكل (7) منحنى تغير قساوة العينات ما قبل الإيوتكتيكية والأويوتكتيكية وما بعد الإيوتكتيكية بدلالة تركيز الزركونيا، وذلك من أجل درجتي حرارة المعالجة:  $727^\circ\text{C}$  و  $1350^\circ\text{C}$ . يلاحظ من هذا الشكل تقارب قيم قساوة التراكيب الثلاثة في حالة المعالجة الحرارية عند الدرجة  $727^\circ\text{C}$ . ويمكن أن يُعزى ذلك إلى أن البنية الطورية للتراكيب الثلاثة في هذه الحالة تتكون من الأطوار الأولية الثلاثة غير المتفاعلة مع بدء تشكل الطورين:  $Y_4Al_2O_9$ (YAM) و  $Y_{0.15}Al_{0.85}O_{1.93}$ (YSZ). كما يتبين من هذا الشكل زيادة قساوة التركيب ما قبل الإيوتكتيكية والأويوتكتيكية وما بعد الإيوتكتيكية بعد المعالجة الحرارية عند الدرجة  $1350^\circ\text{C}$  ب نحو 55% و 44% و 130% على الترتيب، وذلك بالمقارنة بحالة المعالجة عند الدرجة  $727^\circ\text{C}$ . ويمكن أن يُعزى ذلك إلى نمو الطورين:  $Y_4Al_2O_9$ (YAM) و  $Y_{0.15}Al_{0.85}O_{1.93}$ (YSZ)، وأيضاً إلى تشكل الطور  $YAlO_3$ (YAP) في حالة التركيب ما بعد الإيوتكتيكية الثلاثي. وتجدر الإشارة إلى أن المعالجة الحرارية تؤدي إلى تشكل أطوار جديدة وتغير في أبعاد الحبيبات، وهذا بدوره يشكل مناطق (نقاط) لتثبيت لحركة الانخلاعات، ومن ثم يسهم في زيادة القساوة.



الشكل (7) تغير قساوة للعينات ما قبل الإيونكتيكية والأيونكتيكية وما بعد الإيونكتيكية بدلالة تركيز الزركونيا، وذلك من أجل درجتي حرارة المعالجة:  $727(^{\circ}C)$  و  $1350(^{\circ}C)$ .

#### الخلاصة والاستنتاجات:

أشارت دراسة العينات السيراميكية الثلاثية  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  الموافقة للتركيب المختلفة: ما قبل الإيونكتيكية والإيونكتيكية وما بعد الإيونكتيكية (في المخطط الطوري الثلاثي  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ) والمعالجة حرارياً عند درجتي الحرارة:  $727(^{\circ}C)$  و  $1350(^{\circ}C)$  إلى تشكل أطوار جديدة مشتركة مع الأكاسيد الأولية، إذ تشكل الطوران  $Y_4Al_2O_9$  (YAM)، و  $Y_{0.15}Al_{0.85}O_{1.93}$  (YSZ) في التركيب الثلاثة، وتبين نمو واضح لهذين الطورين بعد المعالجة الحرارية في حالة التركيب ما قبل الإيونكتيكي الثلاثي، وتشكل للطور  $YAIO_3$  (YAP) في حالة التركيب ما بعد الإيونكتيكي الثلاثي. كما بينت قياسات القساوة الميكروية زيادة في قساوة عينات التركيب ما قبل الإيونكتيكي والأيونكتيكي وما بعد الإيونكتيكي بعد المعالجة الحرارية عند الدرجة  $1350^{\circ}C$  بنحو 55% و 44% و 130% على الترتيب، وهذا ما يفسر من خلال الأطوار المتشكلة، وينسجم مع نتائج التحليل الطوري للعينات المدروسة.

**:References المراجع**

1. Zhang J., Su H., Song K., Liu L. and Fu H., 2011. Microstructure, growth mechanism and mechanical property of  $Al_2O_3$ -based eutectic ceramic in situ composites, journal of the European ceramic society. V.31, pp.1191-1198.
2. Abden M. J., Islam M. K. and Afroze J. D., 2014. Microstructure and mechanical properties of 3YSZ ceramics reinforced with  $Al_2O_3$  particles, International journal of materials Engineering, V.4, No.4, pp.129-135.
3. Xia X., 2010. Computational modeling of yttria – stabilized zirconia, Ph.D thesis, Department of chemistry, university college London, p.28.
4. Rittidech A. and Tunkasiri T., 2009. Influence of heat treatment in sintering process on characteristics of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  ceramics system, International journal of applied sciences, V.6, No.2, pp.309-312.
5. Oelgardt C., Anderson J., Heinrich J. G. and Messing G. L., 2010. Sintering, microstructure and mechanical properties of  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ (AYZ) eutectic composition ceramic micro composites, journal of the European society, V.30, pp.649-656.
6. Zhang Y., Chen J., Hu L. and Liu W., 2006. Pressure less – sintering of Nano crystalline  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  system materials letters. V.60, pp.2302-2305.
7. Su H., Zhang J., Yu J., Liu L. and Fu F., 2011, Rapid solidification and fracture behavior of ternary metastable eutectic  $Al_2O_3$ /YAG/YSZ in situ composite ceramic, journal of material science and Engineering A, V.528, pp.1967-1973.
8. Jun Su. H., Zhang J., Liu L. and Zhi Fu. H., 2011. Growth characteristics of directionally solidified  $Al_2O_3$ /YAG/ $ZrO_2$  ternary hypereutectic in situ composites under ultra- high temperature gradient, international journal of minerals, metallurgy and materials, V.18, No.1, pp.121-125.
9. Lakiza S., Fabrichnaya O., Zinkevich M. and Aldinger F., 2006. On the phase relations in the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  system, Journal of alloys and compounds, V.420, pp.237-245.
10. Su H., Zhang J., Liu L. and Fu H., 2009. Microstructure and mechanical properties of a directionally solidified

- $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}/ZrO_2$  hypoeutectic in situ composite, journal of composite science and technology, V.69, pp.2657-2667.
11. Su H., Zhang J., Song K., Liu L. and Fu H., 2011. Investigation of the solidification behavior of  $Al_2O_3/YAG/YSZ$  ceramic in situ composite with off eutectic composition, journal of the European society. V.31, pp.1233-1239.
12. تحضير سيراميك ثنائي  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  وتوصيف البنية البلورية وخواصه، 2014-2015. قيد النشر في مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية.
13. Rooksby. H. P., 1961, the formation and structure of delta alumina, the general electric company LTd, Clay Min Bull, Vol. 4, pp. 234-238.
14. Palmero P., Pulci G., Marra F., Valente T. and Montanaro L., 2015.  $Al_2O_3/ZrO_2/Y_3Al_5O_{12}$  composites: A High-temperature mechanical characterization, journal of Materials, V.8, pp.611-624.